

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-150924

(43)Date of publication of application : 27.05.2004

(51)Int.Cl.

G01N 31/00
B65D 25/20
B65D 79/02
G01N 31/22

(21)Application number : 2002-315830

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 30.10.2002

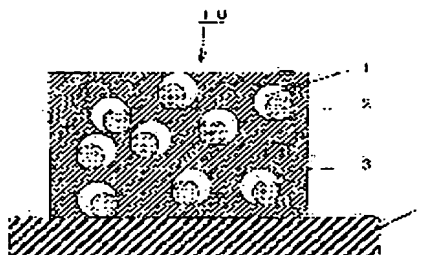
(72)Inventor : TAKESHITA KOJI
OCHIAI SHINYA
OBINATA NOE

(54) OXYGEN INDICATOR AND PACKAGE WITH THE OXYGEN INDICATOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a printed oxygen indicator, having the same discoloration speed as a tablet oxygen indicator and a package integrally provided with the oxygen indicator.

SOLUTION: In the printed oxygen indicator, having a substrate on which an ink with oxygen detecting function is printed, a plurality of minute vacancies exist in a coating comprising the ink with the oxygen detection function, and oxygen is finely diffused in the coating. Thermal expansion microcapsules are used for generating a plurality of the minute vacancies and located in them.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.09.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-150924

(P2004-150924A)

(43) 公開日 平成16年5月27日(2004.5.27)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
GO 1 N 31/00	GO 1 N 31/00	2 G 0 4 2
B 6 5 D 25/20	B 6 5 D 25/20	3 E 0 6 2
B 6 5 D 79/02	B 6 5 D 79/02	3 E 0 6 7
GO 1 N 31/22	GO 1 N 31/22 1 2 1 C	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2002-315830 (P2002-315830)	(71) 出願人	000003193
(22) 出願日	平成14年10月30日 (2002.10.30)		凸版印刷株式会社
			東京都台東区台東1丁目5番1号
		(72) 発明者	竹下 耕二
			東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		(72) 発明者	落合 信哉
			東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		(72) 発明者	大日方 野枝
			東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		Fターム (参考)	2G042 AA01 BB09 CA01 CB03 DA03
			DA08 FA05 FA13 FA20 FB07
			FC03 FC05 HA07

最終頁に続く

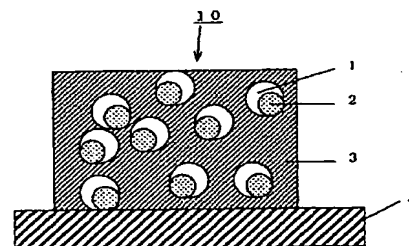
(54) 【発明の名称】 酸素インジケーター及び酸素インジケーター付き包装体

(57) 【要約】

【課題】本発明は、印刷タイプの酸素インジケーター及び酸素インジケーター付き包装体であって、錠剤タイプの酸素インジケーターと同等の変色速度を有する酸素インジケーター及びその酸素インジケーターを一体的に設けてなる酸素インジケーター付き包装体の提供を目的とする。

【解決手段】酸素検知機能を有するインキを基材上に印刷してなる印刷タイプの酸素インジケーターにおいて、酸素検知機能を有するインキからなる被膜中に多数の微細な空孔を存在させ、被膜中での酸素の拡散を良好にする。多数の微細な空孔中には空孔を生じさせるために用いた熱膨張性の微小カプセルが位置している。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

酸素検知機能を有するインキを基材上に印刷してなる印刷タイプの酸素インジケータにおいて、酸素検知機能を有するインキの被膜は多数の微細な空孔を有しており、当該多数の微細な空孔中には熱膨張性の微小カプセルが位置していることを特徴とする酸素インジケータ。

【請求項 2】

熱膨張性の微小カプセルは、壁膜が熱可塑性樹脂からなり、芯物質として揮発性の低級炭化水素を内包していることを特徴とする請求項 1 記載の酸素インジケータ。

【請求項 3】

熱膨張性の微小カプセルは、80℃以上で粒子径が2倍以上に膨張し、かつ100℃以下では破裂しないカプセルであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の酸素インジケータ。

【請求項 4】

請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の酸素インジケータを被包装物の収納側に位置させて一体的に設けてなることを特徴とする酸素インジケータ付き包装体。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、食品や医薬品等の被包装物の窒素または炭酸ガス置換包装や脱酸素包装におけるガス置換状態や脱酸素状態を検知するための酸素インジケータ及びこの酸素インジケータを一体的に設けてなる酸素インジケータ付き包装体に関する。

【0002】**【従来の技術】**

食品や医薬品等の被包装物の酸素による劣化を防止する目的で、窒素または炭酸ガス置換包装や脱酸素包装が利用されている。具体的には、ガスバリアー性の包装材料で食品や医薬品等の被包装物を密封包装する際に、包装体内に窒素ガスや炭酸ガスを吹き込みながら密封シールすることで包装体内のヘッドスペースガスを窒素や炭酸ガスに置換する方法や、包装体内に酸素吸収剤を被包装物と一緒に封入することで脱酸素状態にする方法等である。

【0003】

このような包装においては、被包装物が包装されてから開封されるまでの間、ガス置換状態や脱酸素状態が保持される必要があるが、ガス置換が不十分であったり、脱酸素剤の能力が低下していたり、包装材料のバリアー性が低下していたり、ピンホールが発生したり、密封シールが不完全であったりと、様々な要因によってガス置換状態や脱酸素状態が保持されない可能性がある。そして、このような包装体内のガス置換状態等の保持または変化は、外観的にそれを察知できない場合が多い。

【0004】

そこで、ガス置換状態や脱酸素状態が保持されていること、あるいは状態が変化していることを視覚的に認識できるようにするために、酸素の有り無しを変色で表示する、すなわち酸素検知機能を有する酸素インジケータが利用されている。従来より利用されている酸素インジケータは錠剤タイプのものがほとんどで、被包装物と一緒に包装体内に投入し、包装体内の酸素の有無を目視にて確認できるようにしている。

【0005】

しかし、このような錠剤タイプの酸素インジケータを利用する場合、食品や医薬品等を充填包装するメーカーにおいては包装材料の他に別途酸素インジケータを用意し、包装材料で作製された包装体内にこの酸素インジケータを充填するという手間を要することになり、また消費者においては酸素インジケータを誤飲、誤食する恐れもあった。

【0006】

そのため、発明者らは包装体を構成する包装材料に酸素インジケータが一体となって設

10

20

30

40

50

けらるように、酸素検知機能を有するインキ及び当該インキによりなる酸素インジケータが一体的に設けてある包装体等を鋭意研究開発してきた。

【0007】

そうした中で、印刷タイプの酸素インジケータにおいては、錠剤タイプの酸素インジケータに比べて変色に要する時間が長くなるという問題がでてきた。印刷されたインキは、乾燥によりその中の溶媒成分が揮発し、樹脂成分が硬化して被膜を形成する。酸素検知機能を有するインキからなる被膜中には、バインダー樹脂中に酸素を検知して変色する色素等の成分が分散して存在しており、被膜が所期の通りに変色するには酸素がその成分まで十分にかつ迅速に拡散していく必要があるが、従来の酸素検知機能を有するインキの硬化被膜中では色素等を変色させるに足る酸素が拡散していくまでに相当の時間を要し、変色するまでの時間が長かった。 10

【0008】

一方、錠剤タイプの酸素インジケータは、色素成分等を分散させた粉体を押し固めて錠剤としているため、内部に気体が直接進入できる空隙を多数有していると考えられ、よって変色に要する時間が短いと考えられる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上のような状況に鑑み鋭意研究の結果なされたものであり、印刷タイプの酸素インジケータ及び酸素インジケータ付き包装体であって、錠剤タイプの酸素インジケータと同等の変色速度を有する酸素インジケータ及びその酸素インジケータを一 20
体的に設けてなる酸素インジケータ付き包装体を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するためになされ、請求項1に記載の本発明は、酸素検知機能を有するインキを基材上に印刷してなる印刷タイプの酸素インジケータにおいて、酸素検知機能を有するインキの被膜中には多数の微細な空孔を有しており、当該多数の微細な空孔中には熱膨張性の微小カプセルが位置していることを特徴とする酸素インジケータである。

【0011】

また、請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の酸素インジケータにおいて、熱膨張性の微小カプセルは、壁膜が熱可塑性樹脂からなり、芯物質として揮発性の低級炭化水素を内包していることを特徴とする。 30

【0012】

さらにまた、請求項3に記載の発明は、請求項1に記載の酸素インジケータにおいて、熱膨張性の微小カプセルは、80℃以上で粒子径が2倍以上に膨張し、かつ100℃以下では破裂しないカプセルであることを特徴とする。

【0013】

さらにまた、請求項4に記載の発明は、請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の酸素インジケータを被包装物の収納側に位置させて一体的に設けてあることを特徴とする酸素インジケータ付き包装体である。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面をもとに具体的に説明する。

図1には本発明に係る酸素インジケータ10が示してある。この酸素インジケータ10は、基材4上に酸素検知機能を有するインキにより印刷にて設けられてなるものであり、酸素検知機能を有するインキの被膜は多数の微細な空孔1を有しており、これらの微細な空孔1中には熱膨張性の微小カプセル2が位置している。

【0015】

この酸素インジケータ10は次のようにして形成される。

まず、基材4上に、熱膨張性の微小カプセルを含有している酸素検知機能を有するインキにて印刷を施し、加熱乾燥させる。この時、インキ中の溶媒が揮発してインキ中の樹脂成 50

分（バインダー樹脂）3により被膜が形成されるが、加熱乾燥の温度は通常80℃～100℃程度あり、この温度で被膜中の熱膨張性の微小カプセル2が膨張する。

次に、基材4上の酸素検知機能を有するインキの被膜を冷却すると、一旦膨張した熱膨張性の微小カプセル2は元の体積に戻ろうとする。このとき酸素検知機能を有するインキの被膜を形成するバインダー樹脂3は溶媒の揮発と温度の低下によって急速に流動性を失いつつあるから、膨張した熱膨張性の微小カプセル2の収縮に追従できず、熱膨張性の微小カプセル2とバインダー樹脂3の間に微細な空孔1を生じ、その中に熱膨張性の微小カプセル2が位置するようになる。

【0016】

酸素検知機能を有するインキとしては、酸化還元色素と還元剤からなる酸素検知機能成分、熱膨張性の微小カプセル、及びバインダー樹脂を主成分とし、色素および還元剤に対して溶解性を示す溶媒としての水およびアルコールとの混合系成分からなるものが適する。 10

【0017】

酸化還元色素としては、メチレンブルー、ニューメチレンブルー、ニュートラルレッド、インジゴカルミン、サフラニンT、フェノサフラニン、カプリブルー、ナイルブルー、ジフェニルアミン、キシレンシアノール、ニトロジフェニルアミン、フェロイン、N-フェニルアントラニル酸等が使用できるが、特にメチレンブルーが好適である。

【0018】

また、還元剤としては、アスコルビン酸、エリソルビン酸やその塩、アスコルビン酸塩、D-アラビノース、D-エリスロース、D-ガラクトース、D-キシロース、D-グルコース、D-マンノース、D-フラクトース、D-ラクトースなどの還元糖、第一スズ塩、第一鉄塩等の金属塩等が使用できる。 20

【0019】

さらに、バインダー樹脂は、各インキ成分を基材上に固着するために用いられ、親水基と疎水基を合わせ持つ樹脂が好ましい。具体的にはポリビニルアセタール樹脂、メチルセルロース、エチルセルロース、親水基を導入したポリエステル樹脂等があげられるが、特にポリビニルアセタール樹脂が好ましい。

【0020】

熱膨張性の微小カプセルは、前述したように、インキ被膜の加熱乾燥時の熱により熱膨張して被膜中に空孔を生じせしめるためのものであるが、一般に市販されている微小カプセル（マイクロカプセル）のサイズは直径数 μm 程度であるから、仮に直径2 μm で2倍程度に膨張してから元に戻るとすると、最大で一つ当たり4 μm 程度の微細な空孔を被膜中に生じさせることになる。しかし、実際にはバインダー樹脂の変形に対する抵抗や熱膨張性の微小カプセルの収縮に対するバインダー樹脂の僅かな収縮（追従）によって、もう少し小さいものになると思われる。 30

【0021】

インキ被膜中の空孔の数は、酸素検知機能を有するインキ中に添加する熱膨張性の微小カプセル2の含有割合を変えることによって変化させることができるが、含有割合を高くすると空孔の数が増えるばかりでなく、複数の空孔が連続して繋がる可能性も高くなり、インキ被膜中における酸素の拡散速度が速まるようになる。 40

【0022】

このようにして得られた、酸素インジケータ10はそこに多数の単独または連続した空孔1を有しており、気体の酸素インジケータ10中への透過性が飛躍的に高くなっており、酸素と酸素検知成分との接触に伴う変色の速度が一段と速くなる。

【0023】

熱膨張性の微小カプセル2は、その壁膜を構成する材料としては熱可塑性樹脂が適する。但し、酸素検知機能を有するインキの被膜の乾燥に係る乾燥温度（80℃～100℃程度）あるいはその近辺の温度に融点に近い低融点の熱可塑性樹脂は、インキ被膜の乾燥前にカプセルの破裂の恐れがあるために適さない。乾燥前に熱膨張性の微小カプセルが破裂してしまうと、微小な空孔が上手く形成できない。 50

また、乾燥温度付近で熱膨張性の微小カプセルの膨張を可能にするため、熱可塑性樹脂の軟化温度またはガラス転移点は80～100℃の近辺にある方がよい。よって、壁膜を構成する材料としてはポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、塩化ビニル等が望ましい。

【0024】

他方、熱膨張性の微小カプセル中の含ませる揮発性の芯物質としては、揮発性が高く、安定な物質が適することから、炭素数7以下の低級炭化水素が特に好ましい。

【0025】

図2には、酸素インジケーターが一部に設けられた包装材料の概略の断面構成が示してある。

10

この包装材料25は、基材7の一方の面の一部に前記した構成の酸素インジケーター20が設けてあり、さらにこの上部に接着剤層6とヒートシール剤層5が順次設けてあると共に、他方の面にはバリアー基材8が積層してある。

【0026】

この包装材料25は、ヒートシール剤層5側から透過してくる酸素との接触により酸素インジケーター20の部分で変色するようになっている。この酸素インジケーター20は多数の微細な空孔が存在するため、酸素との接触が積極的に図られ、その変色反応も迅速である。

【0027】

一方、図3には、本発明に係る酸素インジケーター付き包装体の概略の断面構成が示してある。

20

この酸素インジケーター付き包装体35は、カップ状の包装体であり、収納部12と蓋部11とから構成されている。そして、蓋部11の一部には、それを構成する基材15上に、酸素検知機能を有するインキからなる酸素インジケーター30が被包装物13の収納側にくるように設けてある。そして、この酸素インジケーター30は多数の微細な空孔を有しており、その中には熱膨張性の微小カプセルが位置していて、包装体35内の酸素の状態を変色により検知できるようになっている。

なお、被包装物の収納側とは、パウチ、深絞り容器、カップ等の包装体の構成材料である包装材料が単一の層のものであればその内表面を意味し、包装材料が多層であればその最も酸素透過度の小さい層より内側（被包装物の収納側）の任意の位置を意味する。

30

【0028】

【実験例】

以下、本発明の実験例について具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0029】

<実験例1>

下記酸素検知機能を有するインキに対して1重量%の割合で熱膨張性の微小カプセルを添加してなる酸素検知機能を有するインキを使用し、グラビア印刷機を用いてポリエチレンテレフタレートフィルムからなる基材上に直径1cmのパターン柄（皮膜の厚さ5μm）を印刷した。次に、これを乾燥温度80℃で加熱乾燥した後、25℃の雰囲気中で急冷したところ、多数の微細な空孔を有し、その中には熱膨張性の微小カプセルが位置している酸素インジケーターが基材上に得られた。

40

続いて、酸素インジケーターが設けられていない基材の一方の面にシリカ蒸着ポリエチレンテレフタレートフィルムからなる透明バリアー基材フィルムを貼り合せ、包装材料を得た。

【0030】

[酸素検知機能を有するインキ]

メチレンブルー	・・・1.0重量部
アスコルビン酸	・・・2.5重量部
ポリビニルアセタール樹脂	・・・10重量部

50

n-プロパノール

・・・36.3重量部

水

・・・50重量部

【0031】

熱膨張性の微小カプセルとしては、ポリプロピレンの壁膜材とイソブタンの芯材からなる微小カプセルを用いた。この熱膨張性の微小カプセルの80℃での膨張倍率は直径で4倍であった。

【0032】

<実験例2>

熱膨張性の微小カプセルを、塩化ビニリデン系の壁膜材とイソブタンの芯物質からなる熱膨張性の微小カプセルに代え、その他は実験例1と同様の条件にて酸素インジケーター及び酸素インジケーターを有する包装材料を得た。 10

この熱膨張性の微小カプセルの80℃での膨張倍率は直径で2倍であった。

【0033】

<実験例3>

熱膨張性微小カプセルを、ポリプロピレンの壁膜材とヘキサンの芯物質からなる熱膨張性の微小カプセルに代え、その他は実験例1と同様の条件にて酸素インジケーター及び酸素インジケーターを有する包装材料を得た。

この熱膨張性の微小カプセルの80℃での膨張倍率は直径で2.5倍であった。

【0034】

<実験例4>

熱膨張性の微小カプセルの酸素インジケーターインキに対する含有割合を3重量%に代え、その他は実験例1と同様の条件にて酸素インジケーター及び酸素インジケーターを有する包装材料を得た。 20

【0035】

<実験例5>

熱膨張性の微小カプセルを、アクリロニトリル系の壁膜材とイソブタンの芯物質からなる熱膨張性の微小カプセルに代え、その他は実験例1と同様の条件にて酸素インジケーター及び酸素インジケーターを有する包装材料を得た。

この熱膨張性の微小カプセルの80℃での膨張倍率は直径で1.5倍であった。 30

【0036】

<実験例6>

熱膨張性の微小カプセルを、ポリプロピレンの壁膜材と炭酸ガスの芯物質からなる熱膨張性の微小カプセルに代え、その他は実験例1と同様の条件にて酸素インジケーター及び酸素インジケーターを有する包装材料を得た。

この熱膨張性の微小カプセルの80℃での膨張倍率は直径で1.2倍であった。

【0037】

<実験例7>

熱膨張性の微小カプセルを添加しない酸素インジケーターインキを用い、その他は実験例1と同様の条件にて酸素インジケーター及び酸素インジケーターを有する包装材料を得た。 40

【0038】

上記実験例に係る酸素インジケーター有する包装材料を用い、酸素インジケーターの形成部分を内側にして、10cm×20cmのパウチ（包装体）を製袋した。得られたパウチ内には酸素吸収剤を投入すると共に内部空間を窒素置換して密封し、酸素インジケーターを無酸素色に戻した後、パウチを開封して酸化色への変色速度を測定した。

その結果、表1に示すように、各実験例1～4に係る包装材料で製袋された包装体での変色スピードが無酸素色、有酸素色ともに、実験例5～7に係る包装材料で製袋された包装体に比べて速く、いずれも1日以内に変色が完了した。

この時の変色速度は熱膨張性の微小カプセルの膨張倍率が高いほど速く、熱膨張性の微小カプセルの添加割合が高いほど速かった。 50

【0039】

【表1】

	熱膨張性の微小カプセル構成材	添加割合	変色時間
実験例1	ポリプロピレン、イソブタン	1%	3時間
実験例2	塩化ビニリデン、イソブタン	1%	10時間
実験例3	ポリプロピレン、ヘキサン	1%	8時間
実験例4	ポリプロピレン、イソブタン	3%	1時間
実験例5	アクリロニトリル、イソブタン	1%	20時間
実験例6	ポリプロピレン、炭酸ガス	1%	24時間
実験例7	—	1%	24時間

10

【0040】

【発明の効果】

本発明は以上のような構成であるので、従来の錠剤タイプの酸素インジケータと同等の変色速度で酸素の検知状態を的確に表示できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る酸素インジケータの概略断面構成説明図である。

20

【図2】 酸素インジケータが一部に設けられた包装材料の概略断面構成説明図である。

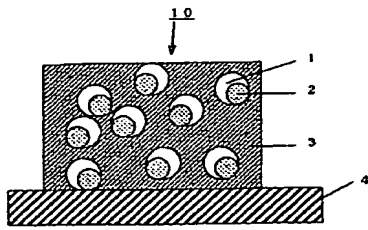
【図3】 本発明に係る酸素インジケータ付き包装体の概略断面構成説明図である。

【符号の説明】

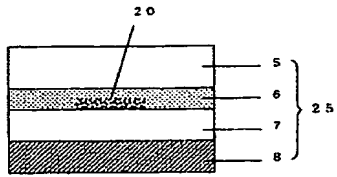
- 1・・・空孔
- 2・・・熱膨張性の微小カプセル
- 3・・・バインダー樹脂
- 4・・・酸素インジケータ
- 5・・・ヒートシール剤層
- 6・・・接着剤層
- 7・・・基材
- 8・・・バリアー基材

30

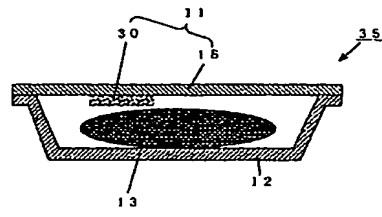
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

F ターム(参考) 3E062 AA03 AB14 BA01 BB06 BB09 DA02 DA06 DA09
3E067 AB01 AB81 BA10A BB14A BC07A CA06 CA24 EA06 EB27 EE47
FA01 FC01 GD01

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.